

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
15. JANUAR 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 863 050

KLASSE 12 0 GRUPPE 21

R 2038 IV c/120

Dr. Karl Th. Kautter, Darmstadt und
Dr. Arthur Schmidt, Friedrichsdorf (Taunus)
sind als Erfinder genannt worden

Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt

Verfahren zur Abscheidung von Acrylsäure oder Methacrylsäure aus wäßrigen Lösungen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 11. Juli 1944 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 21. Mai 1952
Patenterteilung bekanntgemacht am 27. November 1952

Acrylsäure und Methacrylsäure fallen bei ihrer Herstellung in der Regel als mehr oder weniger verdünnte Lösungen, die im allgemeinen 50 % Säuregehalt nicht überschreiten, an. Zur Herstellung von Derivaten der Säure oder auch zur Herstellung von Polymerisationsprodukten derselben müssen die Säuren deshalb in den meisten Fällen in hochkonzentrierter bzw. in chemisch reiner Form hergestellt werden. Dazu gibt es verschiedene Arbeitsweisen, z. B. die an sich bekannte azeotrope Entwässerung mit einer Hilfsflüssigkeit, wie Benzol, Toluol, Chlorkohlenwasserstoffen oder ähn-

lichem. Bei einer derartigen Arbeitsweise läßt sich das Auftreten von erheblichen Verlusten durch Polymerisation nicht vermeiden. Auch die Zugabe von Stabilisierungsmitteln, wie Hydrochinon, Pyrogallol, Schwefel oder ähnlichen, führt nicht zu Verfahren, die technisch befriedigend durchführbar sind, weil die auftretenden Polymerisationsverluste Ausbeuten von höchstens 60 bis 70 % zulassen und eine reibungslose Durchführung des Arbeitsprozesses durch das auftretende Polymerisat in vielen Fällen unmöglich gemacht wird. Besonders schwierig ist die an die Entwässerung anzu-

schließende, vorteilhaft im Vakuum durchzuführende Reindarstellung der Säuren deshalb, weil diese schon während der Entwässerung so stark mit Polymerisationskeimen durchsetzt werden, daß eine Weiterpolymerisation bei der Reindestillation auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in der Regel nicht zu vermeiden ist.

Versuche, Acrylsäure oder Methacrylsäure aus ihren wäßrigen Lösungen durch Extrahieren mit Lösungsmitteln, wie Benzol oder ähnlichen, zu gewinnen, zeigten ein ähnlich schlechtes Ergebnis. Extrahiert man nach in der Technik üblichen Verfahren, so treten Polymerisationsschwierigkeiten auf. Verzichtet man auf eine thermische Behandlung der Extraktionslösung zur Vermeidung von Polymerisationsschwierigkeiten, so sind die Ausbeuten unbefriedigend. Auch die Ausfällung der wäßrigen Lösungen mit Salzen, wie Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumchlorid oder ähnlichen, hatte nur geringen Erfolg. Dies ist besonders darauf zurückzuführen, daß es mit den Aussalzverfahren im allgemeinen nicht gelingt, insbesondere nicht bei Zimmertemperatur, Säurelösungen zu erhalten, die so hochkonzentriert sind, daß sie ohne nochmalige Reindestillation direkt verwendet werden könnten.

Es wurde gefunden, daß überraschenderweise Acrylsäure und Methacrylsäure aus ihren wäßrigen Lösungen rasch unter guter Ausbeute und einwandfreier Trennung der Schichten und unter Erzielung hochkonzentrierter Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur dadurch abgeschieden werden können, daß die wäßrigen Lösungen mit Alkali- bzw. Ammoniumsulfaten bei gleichzeitigem Zusatz von Schwefelsäure behandelt werden. Dabei ist es empfehlenswert, die beiden Fallkomponenten etwa im Molverhältnis 1 : 1 anzuwenden.

Es ist jedoch auch möglich, von dem molaren Verhältnis sowohl zugunsten einer Erhöhung des Ammonsulfats als auch zugunsten einer Erhöhung des Schwefelsäureanteils abzuweichen, ohne daß die entstehende Gesamtausbeute wesentlich verschlechtert wird.

Als vorteilhafte Arbeitsweise hat sich erwiesen, unter Anwendung eines gewissen Schwefelsäureüberschusses zu arbeiten, so daß man eine möglichst hochkonzentrierte obere Schicht erhält von 90 bis 99 % Säuregehalt, die für viele Zwecke direkt weiterverwendet werden kann oder aber bei der Reindestillation rasch und ohne große Polymerisationsverluste sich gut verarbeiten läßt. Die dabei in der unteren Schicht verbleibende Menge an Acrylsäure oder Methacrylsäure kann in anderer Weise aufgearbeitet werden, z. B. durch Extraktion oder auch durch Überführung in einen Ester. Auf diese Weise läßt sich die Gesamtausbeute an organischer Säure auf über 90 % steigern.

Die gewünschte Aussalzung kann auch in der Art erreicht werden, daß man schon bei der Herstellung der rohen Säuren mit solchen Ansätzen arbeitet, daß nach erfolgter Umsetzung neben diesen Säuren eine Lösung vorliegt, die an Ammonsulfat möglichst gesättigt ist und diesem ungefähr äquimolare Mengen freier Schwefelsäure enthält. Bei der Her-

stellung von Methacrylsäure aus Acetonecyanhydrin und Schwefelsäure z. B. kann man je nach dem durch die angewandte Menge Schwefelsäure bedingten Ammonsulfatgehalt des Reaktionsgemisches durch Zugabe weiterer Mengen Ammonsulfat und bzw. oder Schwefelsäure den gewünschten Aussalzugrad erreichen. Wird die Herstellung der Acryl- bzw. Methacrylsäure aus den entsprechenden Oxynitrilen in bekannter Weise durch Umsetzung mit Schwefelsäure in größerem Überschuß vorgenommen, so kann man das gewünschte Ziel erreichen, indem man einen Teil der freien Schwefelsäure mit Alkalihydroxyden oder auch z. B. mit gasförmigem Ammoniak abstumpft.

In den folgenden Beispielen werden verschiedene Anwendungsweisen des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Anführung von Gegenbeispielen dargestellt.

Beispiel 1

Zu 100 g 48%iger Acrylsäure werden 40 g Ammonsulfat und 30 g konzentrierte Schwefelsäure unter Rühren und Auflösen gegeben. Es entstehen 47 g obere Schicht, die einen Acrylsäuregehalt von 84 % aufweist. Ausbeute: 82 % der Theorie.

Beispiel 2

Zu 100 g 48%iger Acrylsäure werden in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise 40 g Ammonsulfat und 50 g konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Es entsteht eine obere Schicht, die einen Acrylsäuregehalt von 93 % aufweist. Ausbeute: 78,4 %.

Beispiel 3

Zu 100 g 48%iger Acrylsäure werden in derselben Weise, wie im Beispiel 1 beschrieben, 40 g Ammonsulfat und 10 g konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Man erhält eine obere Schicht, die nur 63,5 % Acrylsäure enthält. Ausbeute: 93,5 %.

Arbeitet man gemäß vorstehendem Beispiel ohne Anwendung von Schwefelsäure derart, daß man die 48%ige Acrylsäurelösung bei 20° mit Ammonsulfat sättigt, so tritt eine Trennung in Schichten nicht ein, auch dann nicht, wenn die Lösung auf 0° abgekühlt wird. Setzt man umgekehrt ohne Anwendung von Ammonsulfat nur 50 g Schwefelsäure zu 100 g 48%iger Acrylsäure, so tritt bei Zimmertemperatur ebenfalls keine Schichtentrennung ein. Eine solche erfolgt jedoch beim Abkühlen der Mischung, und zwar erhält man bei +2° eine obere Schicht mit 84,5 % Acrylsäure. Ausbeute: 76 %.

Beispiel 4

100 g einer 54,5%igen Methacrylsäure werden mit 45 g Ammonsulfat und 50 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach Auflösen der Fällungsmittel entstehen bei einer Temperatur von 20° 53 g einer oberen Schicht mit einem Methacrylsäuregehalt von 98,5 %. Ausbeute: 95,7 % der Theorie.

Arbeitet man nach dem vorstehenden Beispiel unter Weglassung der Schwefelsäure derart, daß 100 g 54%ige Methacrylsäure bei Zimmertemperatur mit Ammonsulfat gesättigt werden, wobei sich 32 g

lösen, dann erhält man nach dem Absetzen 53 g einer oberen Schicht mit einem Gehalt von nur 91,8% Methacrylsäure, entsprechend einer Gesamtausbeute von nur 89,4%.

5

Beispiel 5

87 g Acetoncyanhydrin (98%ig) werden bei 90° in 100 g Schwefelsäure eingerührt; das Gemisch wird anschließend 6 Minuten auf 125° erhitzt. Hier-
 10 auf werden 136 g Wasser zugegeben und 4 Stunden unter Rückfluß bei einer Temperatur von etwa 90 bis 95° verseift. Daraufhin werden 47 g 75%ige Schwefelsäure eingerührt, auf 20° abgekühlt und absitzen gelassen. Es entstehen 73 g einer oberen
 15 Schicht, die 98% Methacrylsäure enthält. Ausbeute: 84% der Theorie.

Beispiel 6

87 g Acetoncyanhydrin werden bei einer Temperatur von etwa 75° in 118 g konzentrierte
 20 Schwefelsäure eingerührt und darauf 8 Minuten auf 125° erhitzt. Dann werden 90 g Wasser zugegeben und 4 Stunden bei einer Temperatur von 90 bis 100° verseift. Hierauf werden 35 g Ammonsulfat in der Reaktionsmasse aufgelöst und diese auf
 25 20° abgekühlt. Es entstehen 81 g einer oberen

Schicht, die 99,1% Methacrylsäure enthält. Ausbeute: 94% der Theorie.

Es war nicht vorauszusehen, daß es möglich ist, durch Kombination zweier Fällmittel, die für sich
 30 allein nicht zum gewünschten Ergebnis führen, hochkonzentrierte Lösungen der anderweitig nur sehr schwierig herstellbaren Acryl- und Methacrylsäure zu erlangen. Diese hochkonzentrierten Lösungen lassen sich auch durch Ausfrieren und Ab-
 35 schleudern eines wäßrigen Zentrifugats ohne Polymerisationsschwierigkeiten zu praktisch chemisch reinen Säuren verarbeiten.

PATENTANSPRÜCHE:

40

1. Verfahren zur Abscheidung von Acrylsäure oder Methacrylsäure aus wäßrigen Lösungen durch Aussalzen unter Schichtenbildung, dadurch gekennzeichnet, daß zum Aussalzen, vor-
 45 zugsweise bei Raumtemperatur, Alkali- oder Ammonsulfate zusammen mit Schwefelsäure benutzt werden und die sich bildende obere Schicht aus hochkonzentrierter organischer Säure abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelsäure in geringem
 50 Überschuß über das Sulfat verwendet wird.